

Original document

# METHOD AND DEVICE FOR FORMING POLYCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR THIN FILM, AND SOLAR CELL USING POLYCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR THIN FILM

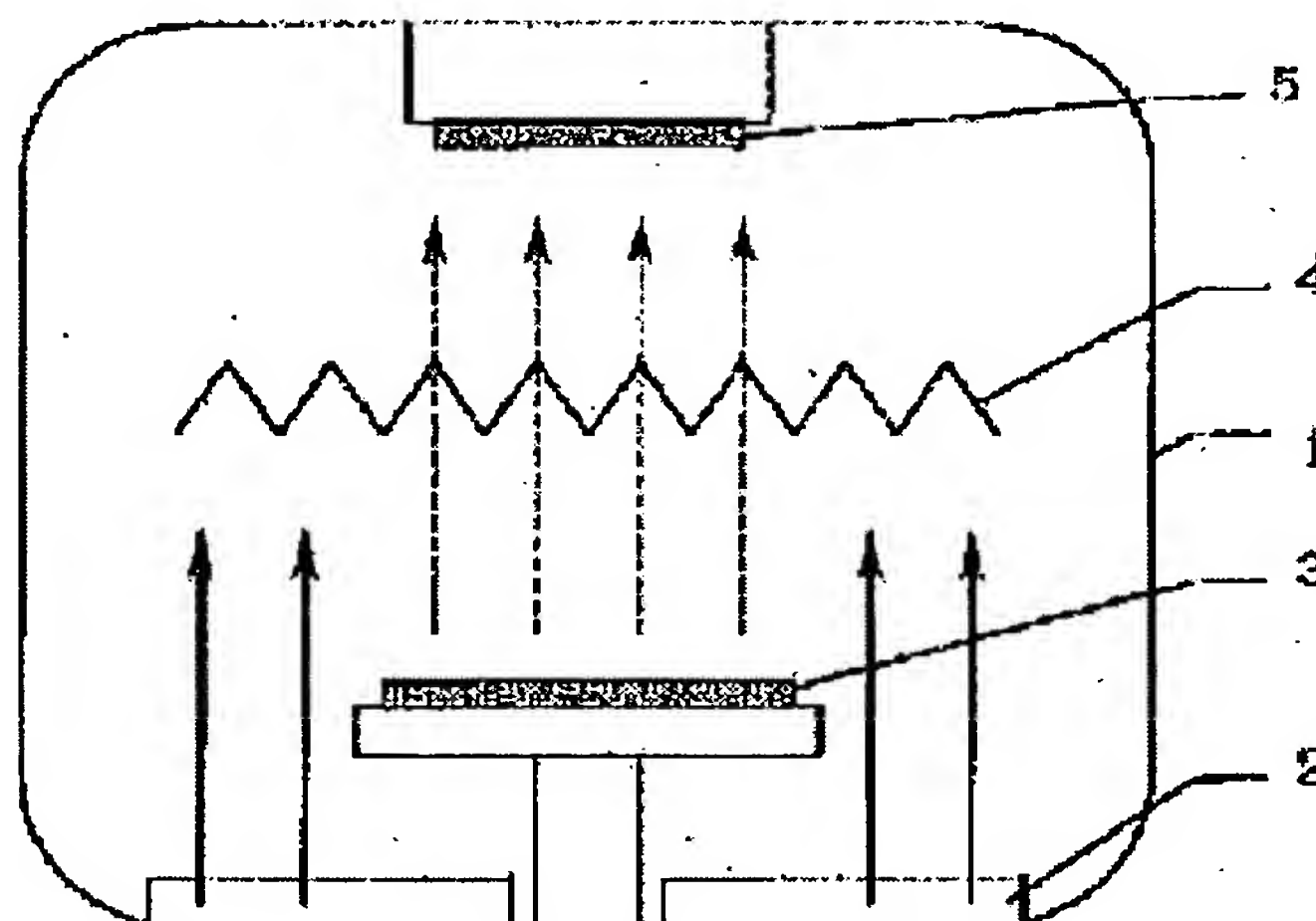
Patent number: JP2002075877  
Publication date: 2002-03-15  
Inventor: KOMOTA MANABU; MATSUMURA HIDEKI; MASUDA ATSUSHI;  
KAMEZAKI KOJI  
Applicant: KYOCERA CORP  
Classification:  
- international: *B01J23/30; C23C16/24; C23C16/44; H01L21/205; H01L31/04; B01J23/16; C23C16/22; C23C16/44; H01L21/02; H01L31/04; (IPC1-7): H01L21/205; B01J23/30; C23C16/24; C23C16/44; H01L31/04*  
- european:  
Application number: JP20000261642 20000830  
Priority number(s): JP20000261642 20000830

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2002075877

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve the problem in the conventional technique where process costs increase in the plasma CVD method using such special high-pressure gas as  $\text{SiH}_4$ , the crystal particle diameter of Si film is small, light trapping is not sufficient, and the area of a semiconductor film to be formed cannot be increased easily. **SOLUTION:** A substrate for forming a semiconductor film is arranged in a chamber for introducing an etching gas, at the same time a solid-like semiconductor material is provided, further a heating catalyst body for activating the etching gas to be introduced into the chamber is provided, the etching gas is brought into contact with the heating catalyst body for activation, then the activated etching gas is allowed to collide with the solid-like semiconductor to form a volatile compound, and the volatile compound is transported to the surface of the substrate to form the semiconductor thin film.



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75877

(P2002-75877A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

4 G 0 6 9

B 0 1 J 23/30

B 0 1 J 23/30

M 4 K 0 3 0

C 2 3 C 16/24

C 2 3 C 16/24

5 F 0 4 5

16/44

16/44

A 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

X

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-261642(P2000-261642)

(22) 出願日

平成12年8月30日 (2000.8.30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72) 発明者 古茂田 学

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

京セラ株式会社滋賀工場八日市ブロック

内

(72) 発明者 松村 英樹

石川県金沢市南四十万3丁目93番地

(72) 発明者 増田 淳

石川県金沢市湯替2丁目56番地の1

(72) 発明者 亀崎 浩司

石川県能美郡辰口町緑ヶ丘5丁目50番地

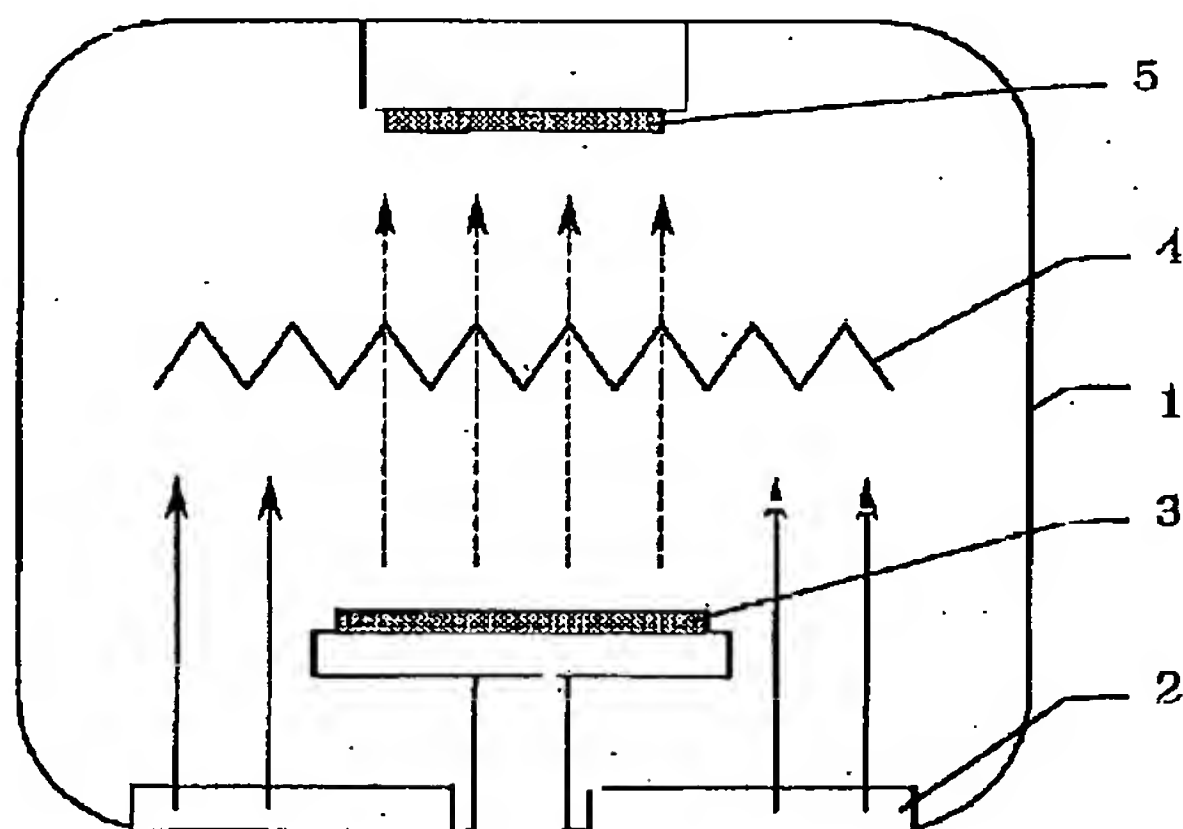
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶半導体薄膜の形成方法およびその形成装置およびその多結晶半導体薄膜を用いた太陽電池

(57) 【要約】

【課題】  $\text{SiH}_4$  等の特殊高圧ガスを用いたプラズマ CVD 法ではプロセスコストが増大し、Si 膜の結晶粒径が小さく、ライトトラッピングが充分でなく、また形成される半導体膜の面積化が困難であるという従来技術の問題があった

【解決手段】 エッチング性ガスを導入することができるチャンバー内に半導体膜を形成する基板を配設すると共に、固体状半導体材料を配設し、さらにこのチャンバー内に導入されるエッチング性ガスを活性化させるための加熱触媒体を配設し、エッチング性ガスを加熱触媒体に接触させて活性化した後、この活性化したエッチングガスを固体状半導体に衝突させて揮発性化合物を形成し、この揮発性化合物を前記基板の表面に輸送して半導体薄膜を形成する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エッチング性ガスを加熱触媒体に接触させて活性化した後、この活性化したエッチング性ガスを固体状半導体に衝突させて揮発性化合物を形成し、この揮発性化合物を前記基板の表面に輸送して半導体薄膜を形成する多結晶半導体薄膜の形成方法。

【請求項2】 前記エッチング性ガスが水素ガス、フッ素系ガス、または塩素系ガスのいずれか一種または複数種から成ることを特徴とする請求項1に記載の多結晶半導体薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記固体状半導体がシリコン、ゲルマニウム、またはセレンのいずれか一種または複数種から成ることを特徴とする請求項1に記載の多結晶半導体薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記揮発性化合物を前記加熱触媒体に接触させた後に前記基板の表面に輸送して前記半導体薄膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の多結晶半導体薄膜の形成方法。

【請求項5】 前記加熱触媒体を1500～2000℃の温度で加熱することを特徴とする請求項1に記載の多結晶半導体薄膜の形成方法。

【請求項6】 前記基板温度が前記固体状半導体の温度よりも高く設定されていることを特徴とする請求項1に記載の多結晶半導体薄膜の形成方法。

【請求項7】 エッチング性ガスを導入することができるチャンバー内に半導体膜を形成する基板を配設すると共に、固体状半導体材料を配設し、さらにこのチャンバー内に導入されるエッチング性ガスを活性化させるための加熱触媒体を配設した多結晶半導体膜の形成装置。

【請求項8】 前記加熱触媒体がタングステン、タンタル、白金、またはモリブデンのうちのいずれか1種または複数種から成ることを特徴とする請求項7に記載の多結晶半導体膜の形成装置。

【請求項9】 前記加熱触媒体が前記基板と前記固体状半導体の間に配設されていることを特徴とする請求項7に記載の多結晶半導体膜の形成装置。

【請求項10】 請求項1ないし請求項6に記載の方法で形成した多結晶半導体薄膜を用いた太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、多結晶半導体薄膜の形成方法およびその形成装置およびその多結晶半導体薄膜を用いた太陽電池に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】近年、低コスト化と高変換効率化とを両立する次世代太陽電池の研究開発が活発に進められている。とりわけSiを主材料とした薄膜多結晶Si太陽電池は、コスト、変換効率、資源問題、環境問題等を総合的に考慮した上で、次世代太陽電池として最も有力であると考えられている。

【0003】この薄膜多結晶Si太陽電池において、低コスト化を図るためには、材料費や設備費等のコストダウンが要求されるが、現在、太陽電池用Si薄膜の形成方法として主流であるSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>等といった特殊高压ガスをプロセスガスとして用いたプラズマCVD法等においては、ガスの製造、運搬、管理、排ガス処理など、多岐の段階において厳重な対応処理が要求されるため、結果としてプロセスコストを増大させる要因となっている。

【0004】一方で、多結晶Siを光活性層に用いた薄膜太陽電池の高効率化を図るには、高品質な光活性層の形成、及びライトトラッピング構造の形成が最も重要な要件であり、結晶構造因子においては、多結晶Si膜の結晶粒径が大きく、且つ結晶層の表面が適当なテクスチャー形状を有していることが理想であるといえる。

【0005】これに関しては、例えば特開平10-117006号に、プラズマCVD法を用いて光活性層を形成し、Si層の表面に実質的に0.05～3μmの自生的な凹凸構造を形成する内容が掲載されているが、Si膜の結晶粒径が数nm～数100nmと小さいことが問題として挙げられる。

【0006】また、この製膜方法では、プラズマCVD法を用いているため、装置の構成上、触媒CVD法等に比べて大面積な製膜が困難であるといった課題も抱えている。

【0007】本発明はこのような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、SiH<sub>4</sub>等の特殊高压ガスをを用いたプラズマCVD法ではプロセスコストが増大し、Si膜の結晶粒径が小さいために、ライトトラッピングが充分でなく、また形成される半導体膜の大面積化が困難であるという従来技術の問題点を解消した多結晶半導体薄膜およびその形成方法およびその形成装置およびその多結晶半導体薄膜を用いた半導体装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係る多結晶半導体薄膜の形成方法では、エッチング性ガスを加熱触媒体に接触させて活性化した後、この活性化したエッチングガスを固体状半導体に衝突させて揮発性化合物を形成し、この揮発性化合物を前記基板の表面に輸送して半導体薄膜を形成することを特徴とする。

【0009】上記多結晶半導体薄膜の形成方法では、前記エッチング性ガスが水素ガス、フッ素系ガス、または塩素系ガスのいずれか一種または複数種から成ることが望ましい。

【0010】上記多結晶半導体薄膜の形成方法では、前記固体状半導体がシリコン、ゲルマニウム、またはセレンのいずれか一種または複数種から成ることが望ましい。



【0011】上記多結晶半導体膜の形成方法では、前記揮発性化合物を前記加熱触媒体に接触させた後に前記基板の表面に輸送して半導体膜を形成してもよい。

【0012】上記多結晶半導体薄膜の形成方法では、前記加熱触媒体を1500～2000℃の温度で加熱することが望ましい。

【0013】上記多結晶半導体薄膜の形成方法では、前記基板温度が前記固体状半導体の温度よりも高く設定されていることが望ましい。

【0014】また、請求項7に係る多結晶半導体膜の形成装置では、エッチング性ガスを導入することができるチャンバー内に半導体膜を形成する基板を配設すると共に、固体状半導体材料を配設し、さらにこのチャンバー内に導入されるエッチング性ガスを活性化させるための加熱触媒体を配設したことを特徴とする。

【0015】上記多結晶半導体膜の形成装置では、前記加熱触媒体がタングステン、タンタル、白金、またはモリブデンのうちのいずれか1種または複数種から成ることが望ましい。

【0016】上記多結晶半導体膜の形成装置では、前記加熱触媒体が前記基板と前記固体状半導体の間に配設されていることが望ましい。

【0017】また、請求項10に係る太陽電池では、請求項1ないし請求項6に記載の方法で形成した多結晶半導体薄膜を用いることを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、各請求項に係る発明の実施形態を詳細に説明する。

【0019】図1は本発明に係る多結晶半導体薄膜の形成装置の一実施形態を示す図であり、1はチャンバー、2はガス導入口、3は固体状半導体、4は加熱触媒体、5は基板である。

【0020】チャンバー1内の上部に下方を向けて基板5を配設し、このチャンバー1内の下部に固体状半導体3を配設し、基板1と固体状半導体3との間に加熱触媒体4を配設して、チャンバー1の下部にガス導入口2を設けたものである。

【0021】基板5はガラスなどの絶縁基板やSUSなどで構成され、支持板内にヒータなどの加熱手段（不図示）を設けることによって、500℃程度の温度まで加熱することができるよう構成されている。

【0022】前記加熱触媒体4はタングステン、タンタル、白金、またはモリブデンのうちのいずれか1種または複数種から成る。

【0023】この加熱触媒体4はエッチング性ガスで固体状半導体3を均一にエッチングするためには、固体状半導体3と基板5との間に配設されていることが望ましいが、エッチング性ガスを活性化できる位置であれば、それに限らない。

【0024】このような装置を用いて、エッチング性ガ

スを加熱触媒体4に接触させて活性化した後、この活性化したエッチング性ガスを固体状半導体3に衝突させて揮発性化合物を形成し、この揮発性化合物を基板5の表面に輸送して半導体薄膜を形成する。すなわち、このような形成方法で得られる多結晶半導体膜は基板5に水平な方向の結晶粒径が0.1～1μmの結晶粒となる。これは、エッチング性ガスが加熱触媒体で活性化されてエッチング作用を有するようになり、半導体膜の成長初期における基板5の表面の核発生密度、及び成長中における二次核の発生速度が適度に抑制されているためであると考えられる。また、この結晶成分の膜全体に占める割合は90%以上となり、この多結晶半導体薄膜では、膜の表面が0.05～0.5μmの凹凸構造を有するようになる。

【0025】前記エッチング性ガスとしては、水素ガス、フッ素系ガス、または塩素系ガスのいずれか一種または複数種を用いることができる。フッ素系ガスとしてはCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、SF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>等、塩素系ガスとしてはCCl<sub>4</sub>、OCl<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>等、フッ素-塩素系ガスとしてはCClF<sub>3</sub>、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CCl<sub>3</sub>F、C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>、C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>等が用いられる。このエッチング性ガスはチャンバー1内を13Pa程度に制御できるような流量に設定すればよい。

【0026】前記固体状半導体は、基板5上に形成する多結晶半導体膜の主原料となるものであり、シリコン、ゲルマニウム、またはセレンのいずれか一種または複数種などから成る。

【0027】基板5に半導体膜を良好に形成するためには、揮発性化合物を加熱触媒体4に再度接触させてもよい。このようにして形成すると、揮発性化合物がより活性化状態になり、高速な堆積が期待できる。

【0028】前記加熱触媒体4は1500～2000℃に加熱する。この温度が1500℃以下であれば、加熱触媒体4が揮発性化合物と反応して変質する事態を誘発する。また、この温度が2000℃以上になると、加熱触媒体4の成分が蒸発し、これが堆積膜中に不純物として取り込まれ、半導体膜の品質が劣化する。

【0029】また、固体状半導体3は0～300℃程度に設定される。基板5は固体状半導体3の温度よりも100℃程度高く、すなわち100～500℃に設定される。すなわち、高温となればなるほどエッチングレートが低下するため、上記のように基板5の温度を固体状半導体3の温度よりも高く設定することで、固体状半導体のエッチングレートを高く維持しつつ、反面基板表面でのエッチングレートを低くできるからである。

【0030】次に、薄膜多結晶Si太陽電池の作成例を図2に基づいて説明する。

【0031】図2に示す薄膜太陽電池は、ガラス基板11上に、Ti、Ni、W、Mo、Cu、Ag、またはAlのうち、少なくとも1種からなる金属膜、またはその

窒化膜、あるいはそのシリサイド膜で形成される薄膜層12a、In、SnまたはZnのうち少なくとも一種を含む酸化物層12b、p型多結晶Si下地層13、p型多結晶Si光活性層14、n型の非単結晶Si層15、及び受光面電極層を兼ねた導電性の反射防止膜16を順次積層して成る。同図中の17は反射防止膜16の上面に形成された表取り出し電極であり、18は酸化物層12bの上面に形成された裏取り出し電極である。

【0032】このような薄膜太陽電池の製造にあたっては、まず、ガラス基板11上に薄膜層12aを電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等の真空製膜法によりシート抵抗が $1\Omega/\square$ 程度以下となるように適当な膜厚に堆積する。具体的には、Ti膜を $0.1\mu\text{m}$ 成膜し、この上にAg膜を $1\mu\text{m}$ 成膜し、さらにTi膜を $0.1\mu\text{m}$ 成膜するとシート抵抗 $0.1\Omega/\square$ 以下が実現される。なお、前記Ti及びAg膜は以下の工程で問題のない限り他の金属等に置き換えてもよい。

【0033】次に、薄膜層12a上にスパッタリング法、イオンプレーティング法等の真空製膜法により酸化物層12bを形成する。具体的には、表面に凹凸形状を有したITO膜を形成する。次に、多結晶Si下地層13を前記酸化物上に形成する。具体的には、前記酸化物層12b上に、プラズマCVD法または触媒CVD法等により、Bが $1\text{E}18\sim1\text{E}22/\text{cm}^3$ 程度含まれた多結晶Si層を $1\mu\text{m}$ 程度以下の膜厚に成膜し、高BSF機能を有する下地層とする。

【0034】次に、前記多結晶Si層13上に同層と同一導電型（すなわちp型）のSi光活性層14となる多結晶あるいは微結晶Si層を、図1に示した装置を用いて厚さ $1\mu\text{m}\sim30\mu\text{m}$ 程度に形成する。このとき、例えばプロセスガスとして $\text{H}_2$ 、固体状半導体3として前記多結晶Si層13と同一導電型の単結晶Si基板を用い、 $\text{H}_2=10\text{scm}$ 、基板温度を $350^\circ\text{C}\sim500^\circ\text{C}$ 、固体状半導体3の温度を $150^\circ\text{C}$ 、直径 $0.5\text{mm}$ のW（タングステン）触媒体4への投入電圧を $\sim50\text{W}/\text{m}$ 、触媒体と素子基板11との距離を $\sim5\text{cm}$ 、成膜圧力を $\sim13\text{Pa}$ とする。この条件において形成される多結晶あるいは微結晶Si層は、ラマン分光法によりその結晶成分の膜全体に占める割合が90%以上であり、SEM観察により結晶粒径が $0.1\sim1\mu\text{m}$ なる結晶粒を含有することを確認している。また、同SEM観察から同層表面が $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ なる凹凸構造を有していることも確認される。

【0035】ここで、多結晶Si下地層13はSi光活性層14の下地として機能し、Si光活性層14の結晶粒径拡大、結晶品質向上を促進することができ、成膜条件を最適化すればエピタキシャル成長をさせることも可能である。

【0036】次に、Si光活性層14上にSi下地層13とは反対の導電型（すなわちn型）の非晶質、多結晶

もしくは微結晶を含む非単結晶Si層15をプラズマCVD法や触媒CVD法、またはスパッタリング法等の真空製膜法により厚さ $1\mu\text{m}$ 以下に形成する。

【0037】ここで、Si光活性層14と非単結晶Si層15とで形成されるpn接合の品質によっては、Si光活性層14と非単結晶Si層15の間に、真性型（i型）の非単結晶Si層を介在させてもよい。特に同層を水素化アモルファスSiで形成する場合は、その膜厚を $2\sim40\text{nm}$ 程度にする。さらに、非単結晶Si層15及び真性型非単結晶Si層を特に水素を含んだ雰囲気下で形成すると、各層の界面及びその近傍の欠陥準位を水素で終端することで不活性化でき、より品質の高いpn接合またはpin接合を得ることができる。

【0038】なお、RIE法を用いて、素子表面に結晶Siの結晶方位に依存しない微細かつランダムな凹凸形状を形成し、光利用効率を高めて素子変換効率を向上させる場合は、pn接合を形成する前に、Si光活性層14に対してRIE法による処理を適用し、その後非単結晶Si層15を形成する。用いる基板によっては薄膜層12aの形成前にRIE法を用いて素子基板11の表面に凹凸形状を形成してもよい。いずれにしても、このRIE処理により少なくとも発電に寄与する光波長 $400\text{nm}\sim1000\text{nm}$ の範囲で、ベアSi表面の反射率を10%以下にすることが可能である。

【0039】次に、非単結晶Si層15上に、ITOや $\text{SnO}_2$ 等の導電性、あるいは窒化Si膜や酸化Si膜等の絶縁性の反射防止膜16を、プラズマCVD法やスパッタ法等の真空製膜法を用いて $60\sim100\text{nm}$ 程度の膜厚で製膜する。

【0040】次に、反射防止膜16上に表取り出し電極17を、真空製膜技術、プリント及び焼成技術、さらにメッキ技術等を用いて形成する。なお、絶縁性の反射防止膜を非単結晶Si層15上に成膜した場合は、バッファードフッ酸等の適当な薬液によるエッチング技術によって表取り出し電極17を形成する領域について絶縁性反射防止膜を除去して非単結晶Si層15を露出させ、ここに表取り出し電極17を接触させるようにすればよい。

【0041】また、裏取り出し電極18についても、薄膜層12b上に真空製膜技術、プリント及び焼成技術、さらにメッキ技術等を用いて形成することができる。また、場合によっては裏電極層12aを露出させ、これに裏取り出し電極18を形成してもよい。

【0042】以上によって、低コストで且つ高効率な薄膜太陽電池を得ることができる。

【0043】なお、上記実施形態では、多結晶半導体薄膜を太陽電池の光活性層に用いる例を説明したが、太陽電池の他の層に用いることもできる。

【0044】

【発明の効果】以上のように、請求項1に係る多結晶半

導体薄膜の形成方法によれば、エッチング性ガスを加熱触媒体に接触させて活性化した後、この活性化したエッチング性ガスを固体状半導体に衝突させて揮発性化合物を形成し、この揮発性化合物を前記基板の表面に輸送して半導体薄膜を形成することから、結晶粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ で、この結晶成分の膜全体に占める割合が90%以上となり、太陽電池の光活性層などに適した多結晶半導体薄膜を形成することができる。また、取扱いが危険なガスをプロセスガスとして用いることなく、比較的大粒径を有する多結晶薄膜が低コストで得られ、各種薄膜多結晶デバイスの製造コストの削減が可能となる。

【0045】また、請求項7に係る多結晶半導体膜の形成装置によれば、エッチング性ガスを導入することができるチャンバー内に半導体膜を形成する基板を配設すると共に、固体状半導体材料を配設し、さらにこのチャンバー内に導入されるエッチング性ガスを活性化させるための加熱触媒体を配設したことから、上述のような多結晶半導体膜を容易に製造することができる。

【0046】さらに、請求項10に係る太陽電池によれば、上述のような多結晶半導体薄膜を用いることから、多結晶半導体膜は結晶粒界の表面積が小さく、この界面における光励起キャリアの再結合消滅を抑制することができるため、薄膜多結晶Si太陽電池に代表される薄膜太陽電池の短絡電流及び開放電圧を向上できる。特に薄膜多結晶Si太陽電池において短絡電流を増大させるには、ライトトラッピング構造の形成により光路長を増大させ、長波長光感度を向上させることが極めて重要であるが、このライトトラッピング効果はテクスチャーの凹

凸の高低差及びアスペクト比によって大きく変化する。一般に $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の多結晶Si光活性層を有する素子においては、 $0.1 \mu\text{m}$ 程度の高低差が好ましいと考えられており、上記多結晶半導体薄膜の凹凸の高低差はこの最適値に比較的近い値である。以上によって、高効率薄膜太陽電池に好適な多結晶薄膜を低コストで得ることができる。

【図面の簡単な説明】

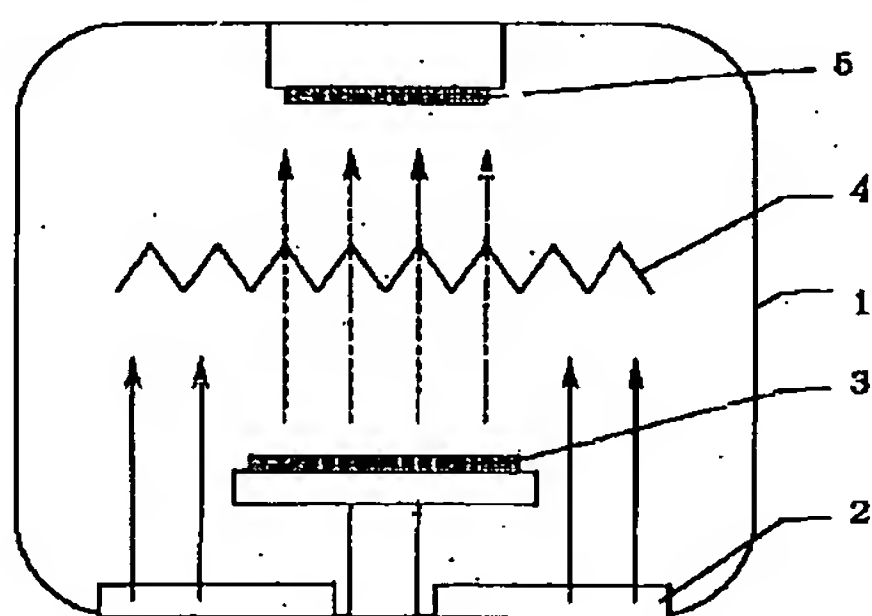
【図1】本発明の多結晶半導体薄膜の形成装置の一実施形態を示す図である。

【図2】本発明の多結晶半導体薄膜を用いた薄膜太陽電池の一実施形態を示す図である。

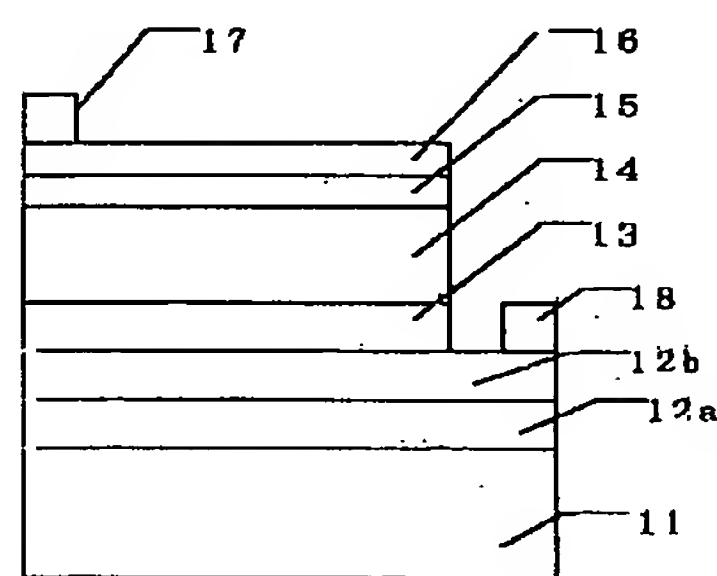
【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2 ガス導入口
- 3 固体状半導体
- 4 加熱触媒体
- 5 基板
- 11 素子基板
- 12a 裏電極層
- 12b 酸化物層
- 13 多結晶Si下地層
- 14 多結晶Si光活性層
- 15 非単結晶Si層
- 16 反射防止膜
- 17 表取り出し電極
- 18 裏取り出し電極

【図1】



【図2】



(6) 開2002-75877 (P2002-75877A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA02 BC56A BC59A BC60A  
BC60B BC75A CD10 DA05  
EE03  
4K030 AA03 AA04 BA09 BA29 BA32  
BB03 CA06 FA17 HA03 HA04  
JA02 JA10 KA49 LA16  
5F045 AB01 AB03 AB04 AB05 AC02  
AD07 AD08 AD09 AE17 AF07  
AF10 BB08 CA13 DA52 DP05  
DQ08 EK07  
5F051 AA03 CB04 CB29 CB30 GA04